

Fragilisation d'un bicristal de cuivre par le bismuth liquide : Étude cinétique et mécanisme



Thèse effectuée en collaboration avec le CEA-Saclay / DEN / DPC
Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement

GEDEPEON



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



GESTION DES DECHETS ET PRODUCTION D'ENERGIE PAR DES OPTIONS NOUVELLES

30 décembre 1991 : loi Bataille (\Rightarrow échéance 2006)

\hookrightarrow 3 axes de recherche concernant la gestion des déchets radioactifs :

- ① Séparation - **Transmutation (GEDEPEON)**
- ② Stockage en formation géologique profonde (ANDRA)
- ③ Conditionnement et entreposage de longue durée en surface (COGEMA)

Les neutrons nécessaires à la transmutation peuvent être obtenus par la **spallation** d'atomes lourds à l'état liquide (Pb ou Bi par exemple)

Étude de la **compatibilité entre le métal liquide et les matériaux de structure**

\hookrightarrow **Fragilisation par les Métaux Liquides**

```
graph TD; A[Fragilisation par les Métaux Liquides] --> B[\"Systèmes technologiques  
(aciers / Pb)\"]; A --> C[\"Systèmes modèles  
(Al / Ga, Ni / Bi, Cu / Bi ...)\"];
```

Systèmes technologiques
(aciers / Pb)

Systèmes modèles
(Al / Ga, Ni / Bi, **Cu / Bi** ...)

1. Diagramme de phases :

- $T_{\text{fusion}}(\text{Bi}) \approx 271^\circ\text{C}$
- faibles solubilités mutuelles
- pas de composés intermétalliques

2. Ségrégation intergranulaire^[1] :

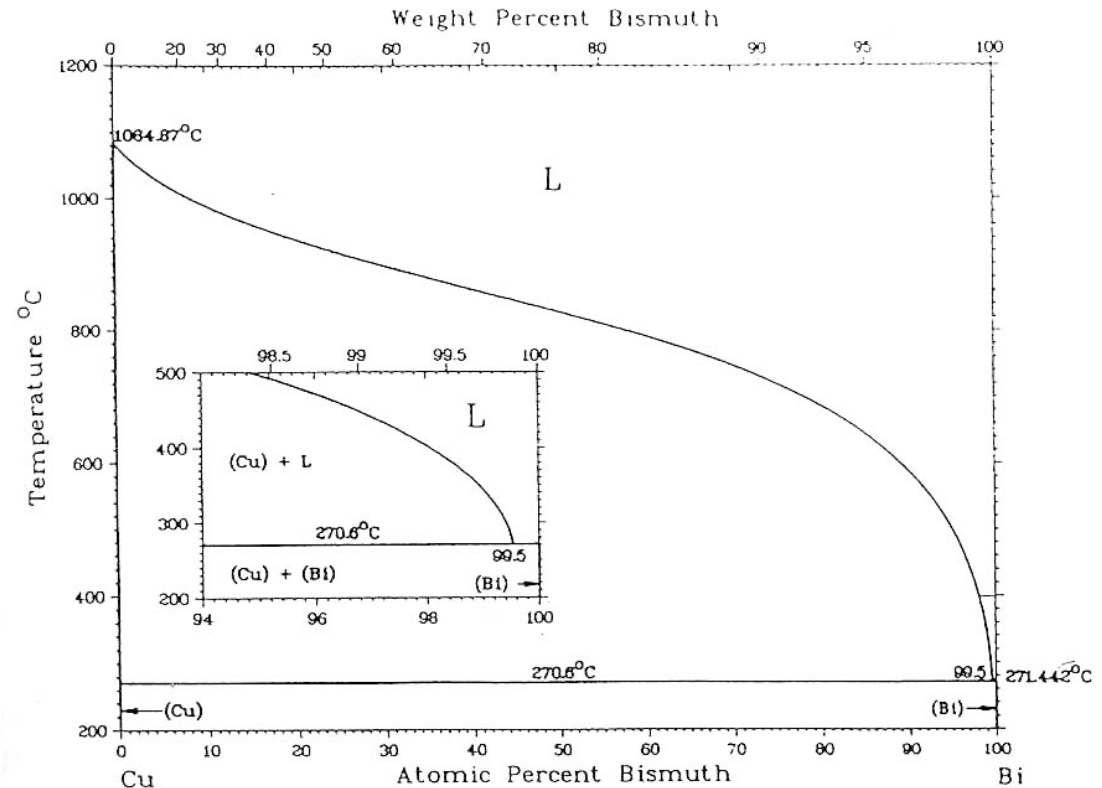
- très importante ($s \approx 10^5$ à 10^6)
- fragilisante

3. Sensible à la Fragilisation par les Métaux Liquides^[2] (FML)

≡ Synergie : contrainte / contact avec un métal liquide

4. Fragilité obtenue également après contact et sans contrainte appliquée^[3]

⇒ étude de ce phénomène ≡ pré-requis à l'étude de la FML



[1] Chang et al., *Acta Mat.*, 47 (15), 1999

[2] Joseph et al., *Scripta Mat.*, 40 (8), 1999

[3] Joseph et al., *Mat. Sc. Forum*, 294-296, 1999

Système modèle → recherche des mécanismes

Plan de l'exposé

1. Mouillage intergranulaire

2. Cinétique de fragilisation

3. Épaisseurs intergranulaires

➤ XPS

➤ Auger

➤ RBS

Mécanisme de fragilisation

4. Profils de concentration intergranulaire

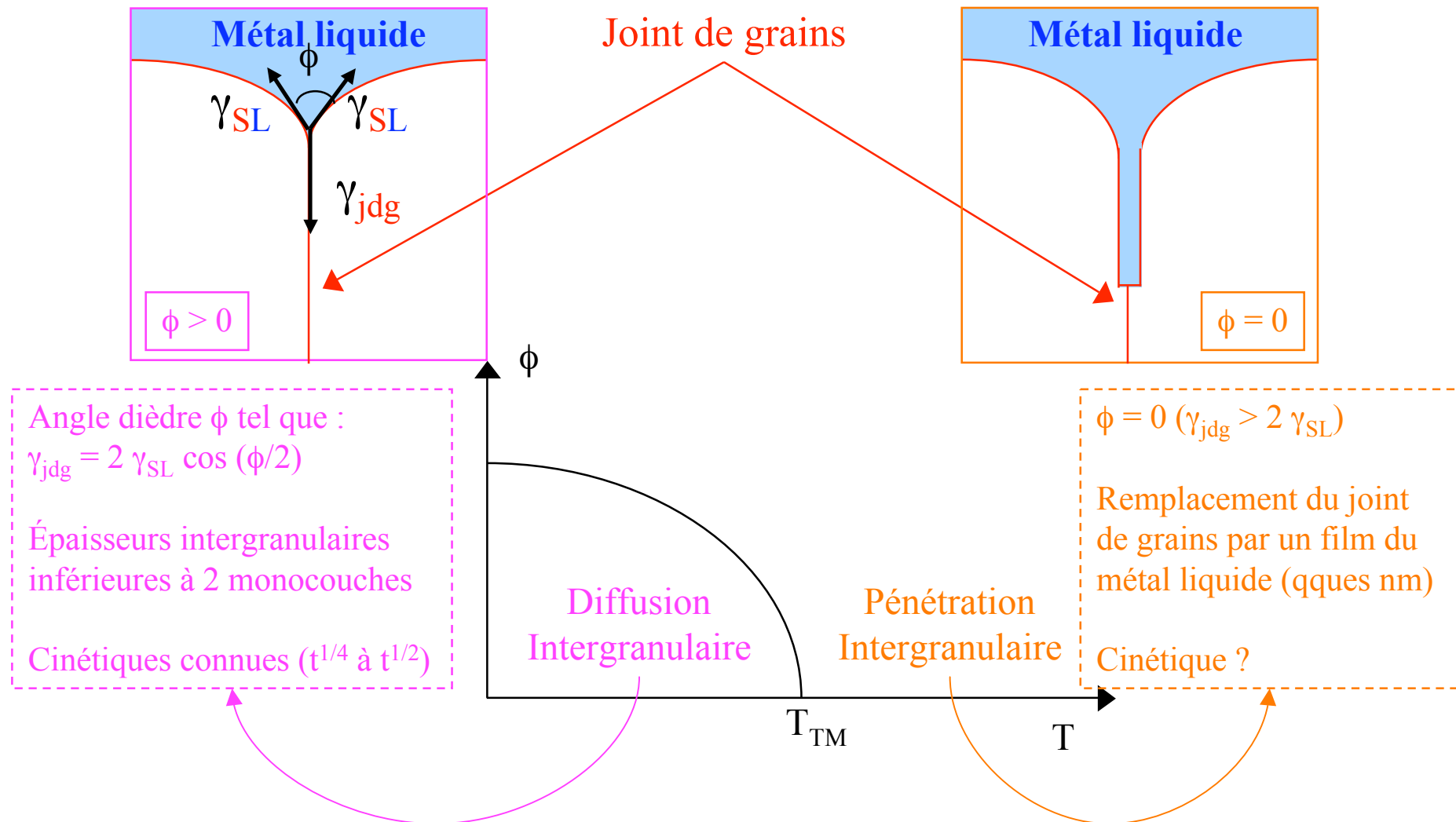
➤ Profils attendus

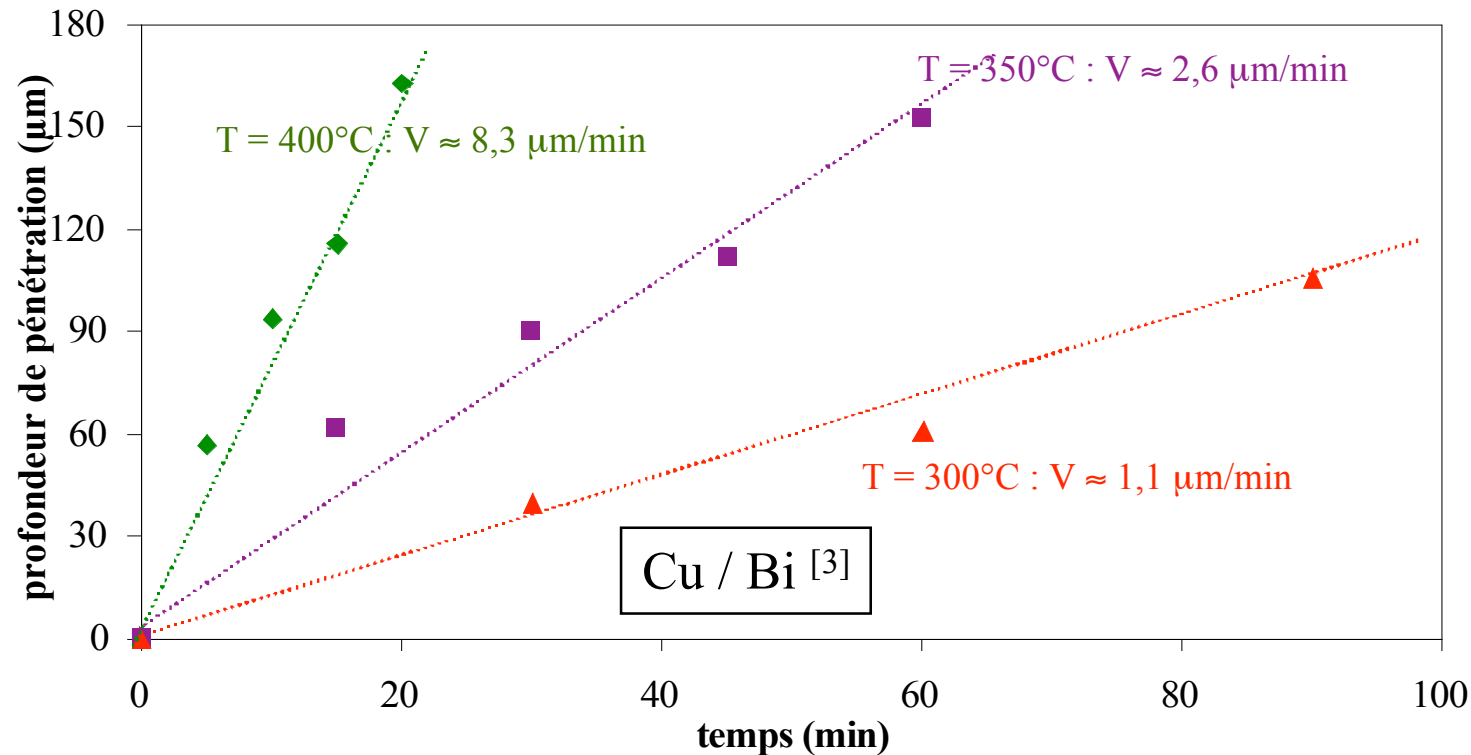
➤ Profils expérimentaux

➤ Modélisations

Contact avec un métal liquide sans contrainte appliquée

⇒ **Pénétration Intergranulaire (PIG)**





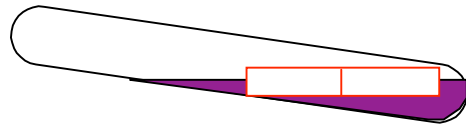
Utilisation d'un **bicristal** (joint de flexion symétrique 50° autour de $\langle 100 \rangle$)

Évaluation de la **cinétique** d'endommagement intergranulaire obtenue après contact entre un métal solide et un métal liquide :

↪ parabolique ou linéaire ?

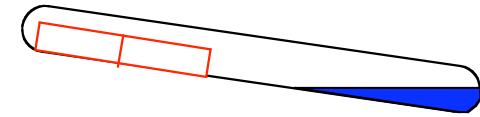
Évaluation des **épaisseurs intergranulaires** obtenues après contact entre un métal solide et un métal liquide :

↪ 1 à 2 monocouches ou film ?



Contact Direct

alliage Bi-Cu sursaturé en cuivre



Contact Vapeur

bismuth pur

3h30 - 500°C

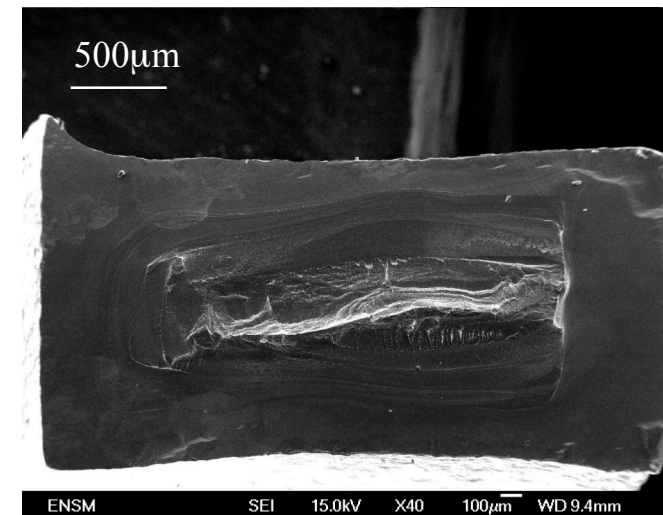
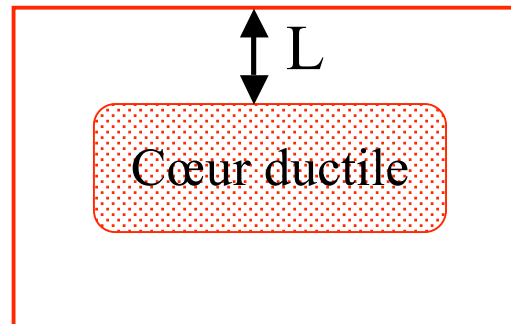
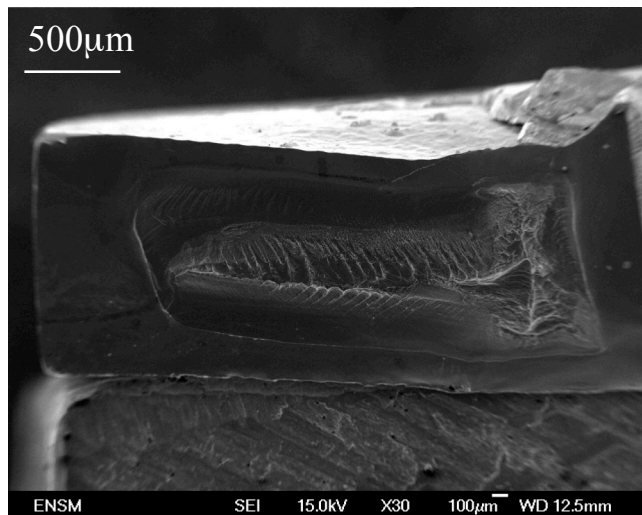
Distance fragile (constatée après rupture par traction à la température ambiante)

$L \approx 425 \mu\text{m}$

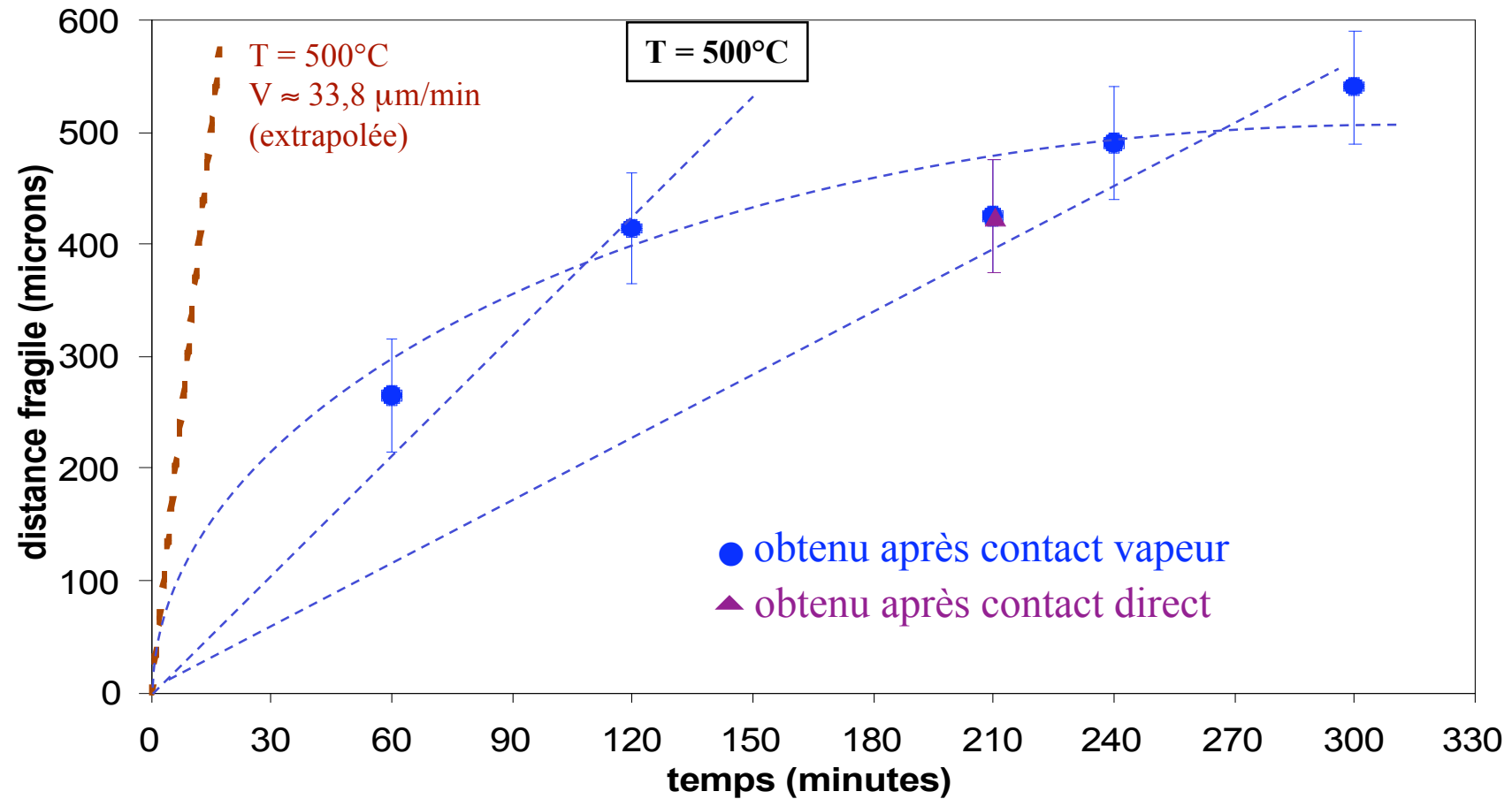
(écart-type : 45 μm)

$L \approx 423 \mu\text{m}$

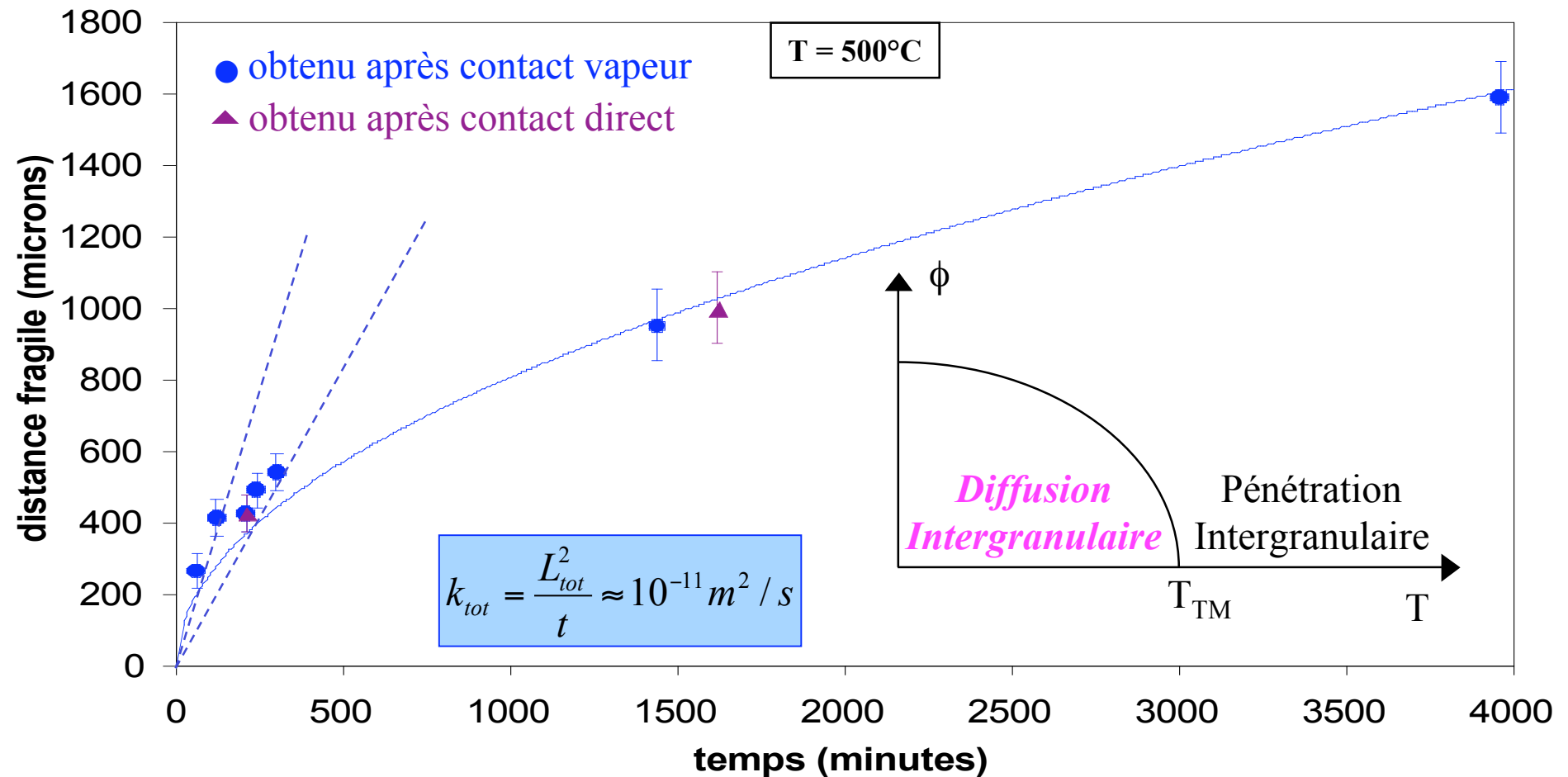
(écart-type : 20 μm)



Équivalence entre les deux procédures

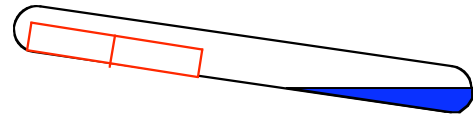


La cinétique obtenue sur le bicristal est plus lente (et moins linéaire ?) que celle extrapolée à partir des résultats obtenus sur des polycristaux



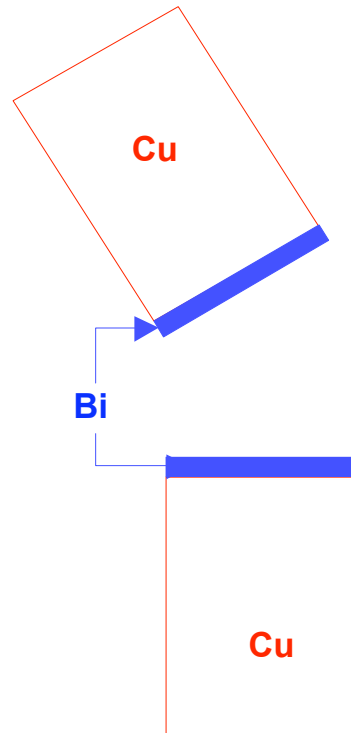
La cinétique est clairement parabolique (meilleur accord obtenu pour $L \propto t^{0,52}$)
 ↳ diffusion intergranulaire ?

1. Pénétration complète obtenue après un contact avec la vapeur de Bi pendant 48 h



2. Trempe à l'eau

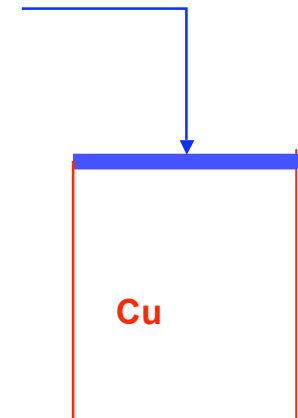
3. Rupture in situ
à température
ambiante sous
ultra vide dans
la chambre
d'analyse du
spectromètre
Auger / XPS



4. Analyse XPS et Auger d'une seule moitié

5. Analyse RBS ex situ

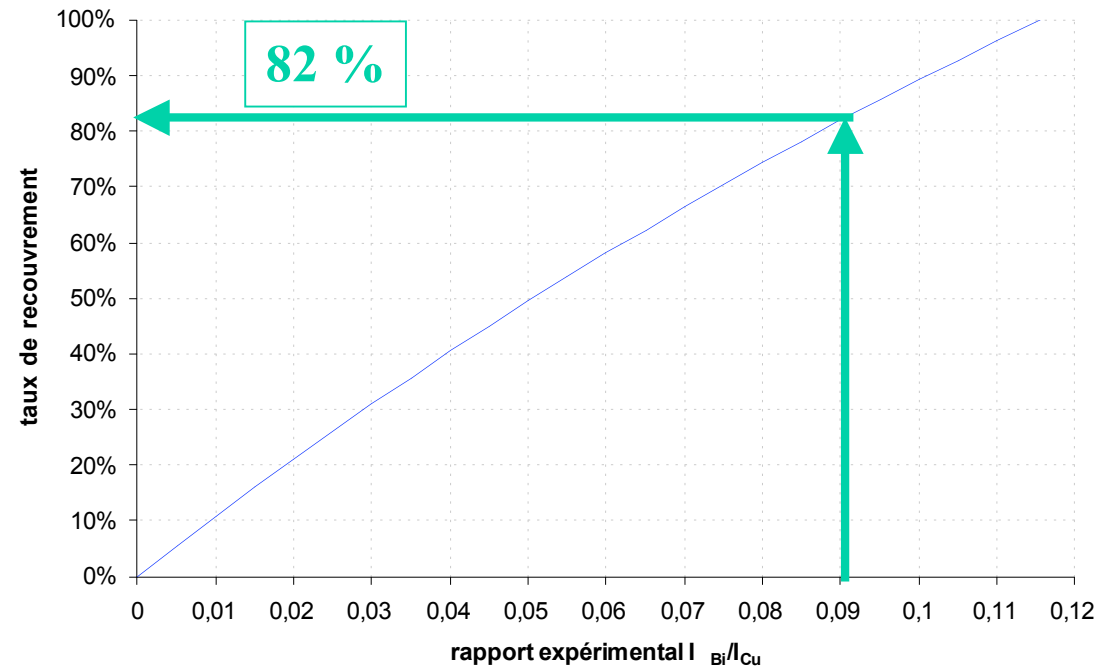
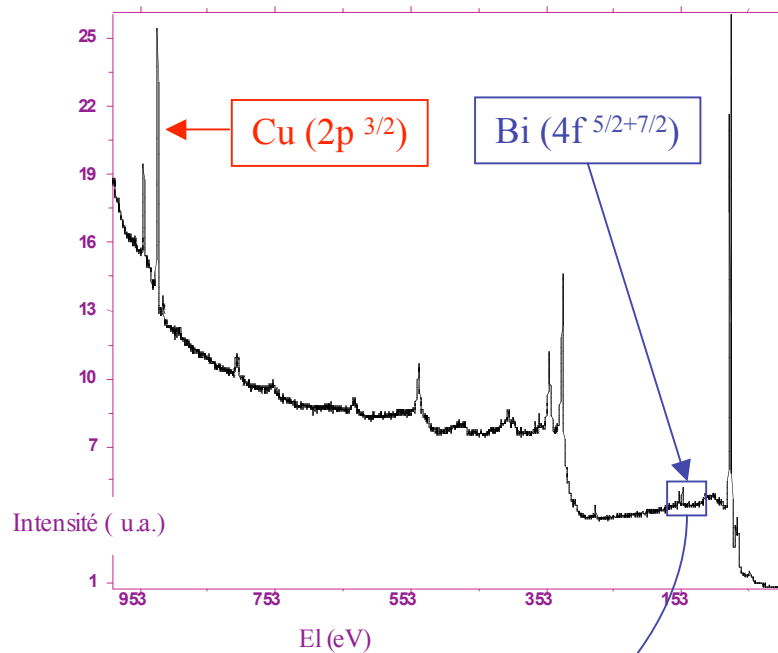
Monocouche de Bi avec
 τ : taux de recouvrement



3. Épaisseurs intergranulaires

XPS

$$\tau_{XPS} = \frac{\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}}}{\frac{N_{Bi}^{Bi} \lambda_{Bi}^{Bi} \sigma_{Bi} T(Bi)}{N_{Cu}^{Cu} \lambda_{Cu}^{Cu} \sigma_{Cu} T(Cu)} \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Bi}^{Bi} \cos \theta}\right) \right] + \frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Cu}^{Bi} \cos \theta}\right) \right]}$$



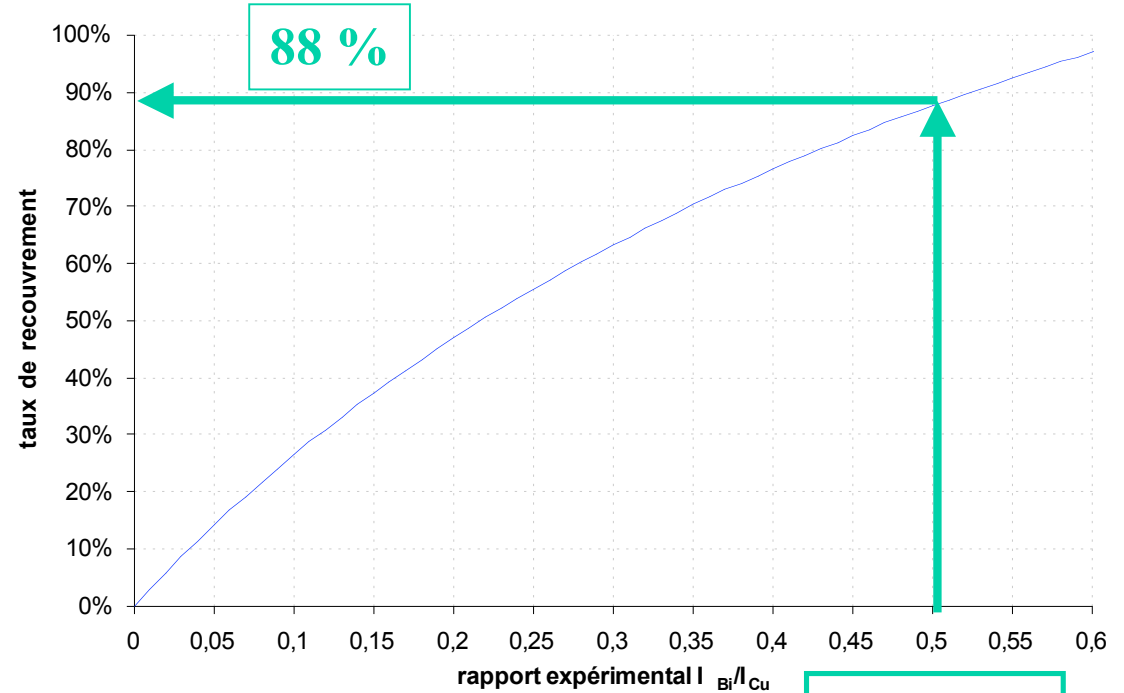
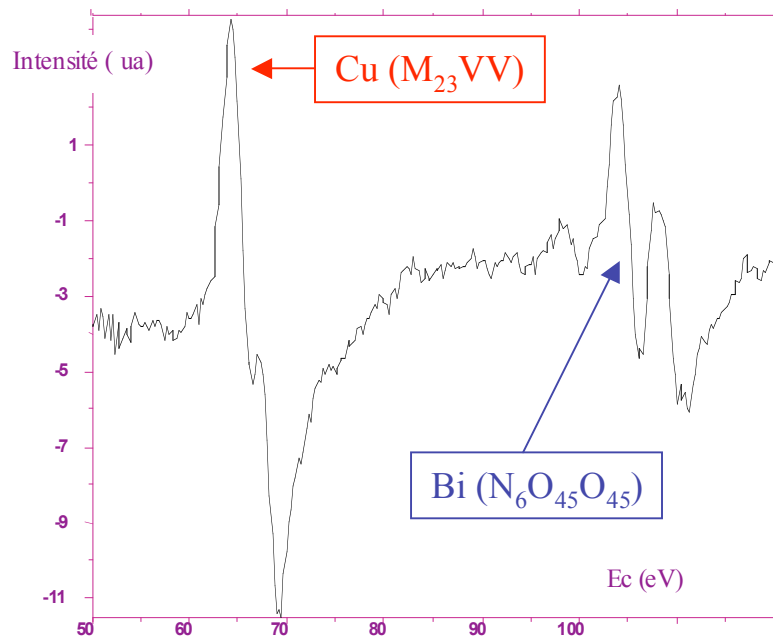
$$80 \% < \tau_{XPS} < 90 \%$$

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \approx 0,09$$

3. Épaisseurs intergranulaires

Auger

$$\tau_{Auger} = \frac{\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}}}{\left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Cu}^{Bi} \cos \theta}\right) \right] \frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} + \left[1 - \exp\left(\frac{-1}{\lambda_p^{Bi} \cos \varphi}\right) \exp\left(\frac{-1}{\lambda_{Bi}^{Cu} \cos \theta}\right) \right] \frac{I_{Bi}^0}{I_{Cu}^0} \frac{R_{Bi}^{Cu}}{R_{Bi}^{Bi}}}$$

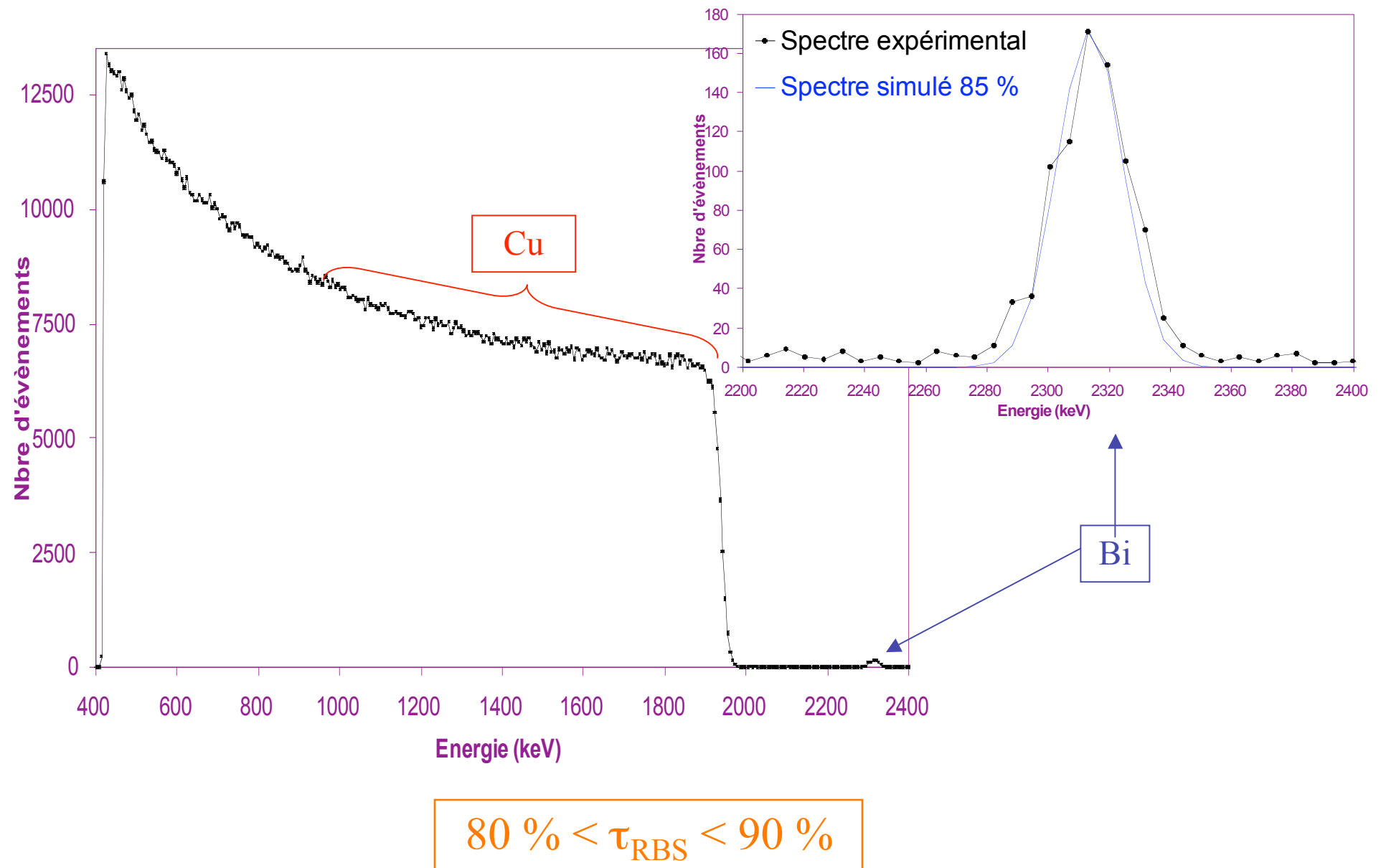


$$80 \% < \tau_{Auger} < 100 \%$$

$$\frac{I_{Bi}}{I_{Cu}} \approx 0,5$$

3. Épaisseurs intergranulaires

RBS



Collaboration : P. Berger (CEA-SACLAY / DSM / DRECAM / LPS)

Conclusions

1. Très bon accord entre les 3 techniques : Auger, XPS et RBS
2. Au total, les concentrations intergranulaires maximales en bismuth ne dépassent pas 2 monocouches équivalentes
3. Cinétique parabolique + épaisseurs inférieures à 2 monocouches



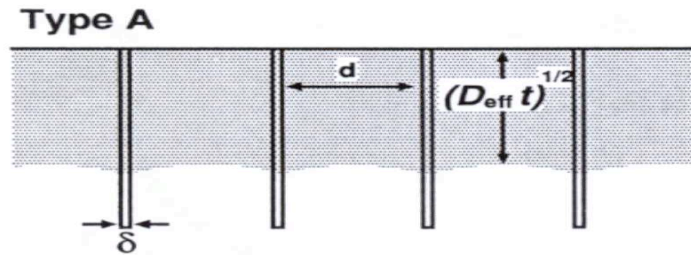
Cu / Bi à 500°C :

DIFFUSION INTERGRANULAIRE (DIG)

($T_{TM} > 500^{\circ}\text{C}$)

4. Profils de concentration intergranulaire

Profils attendus^[4]

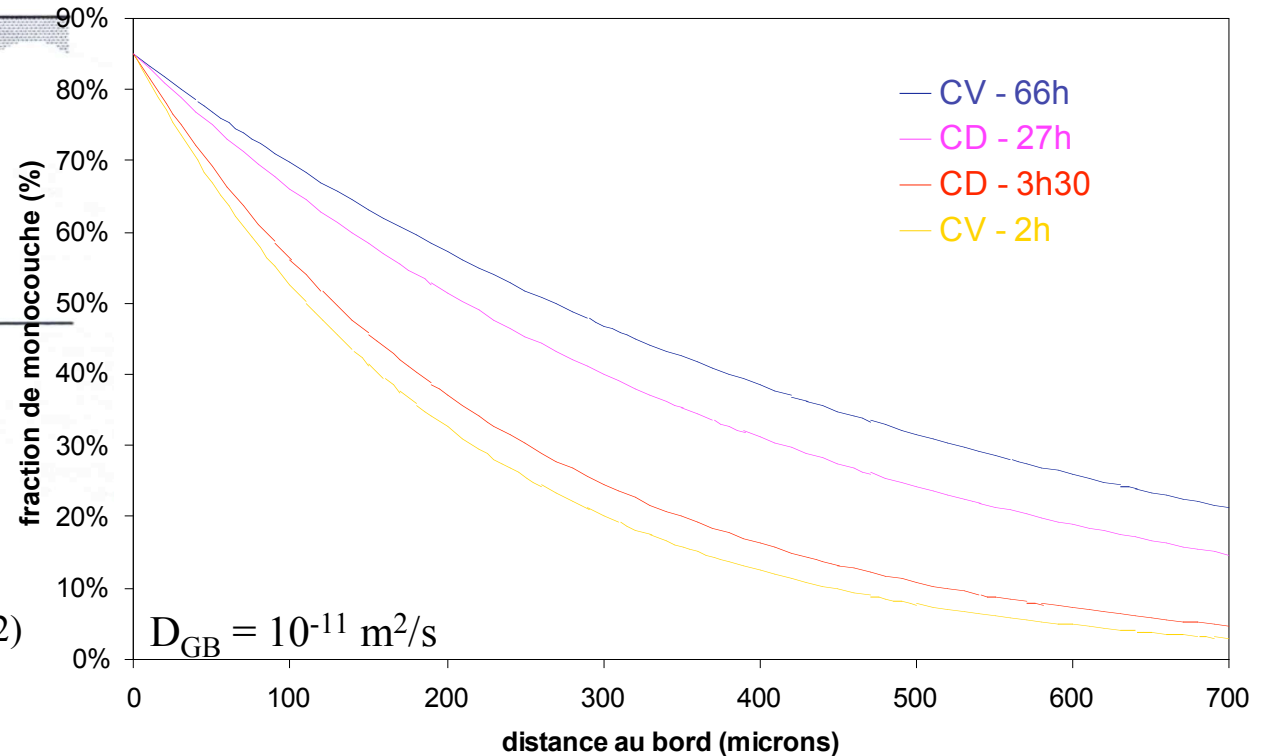
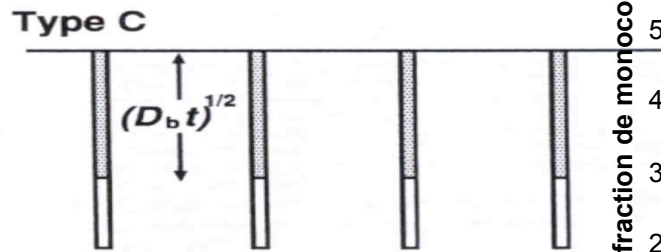
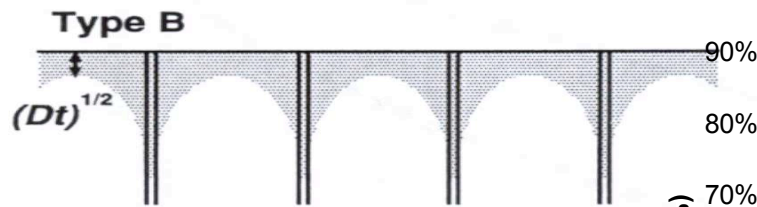


Cinétique expérimentale de diffusion intergranulaire en $t^{1/2}$

⇒ Cinétique de type C

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \cdot \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2}$$

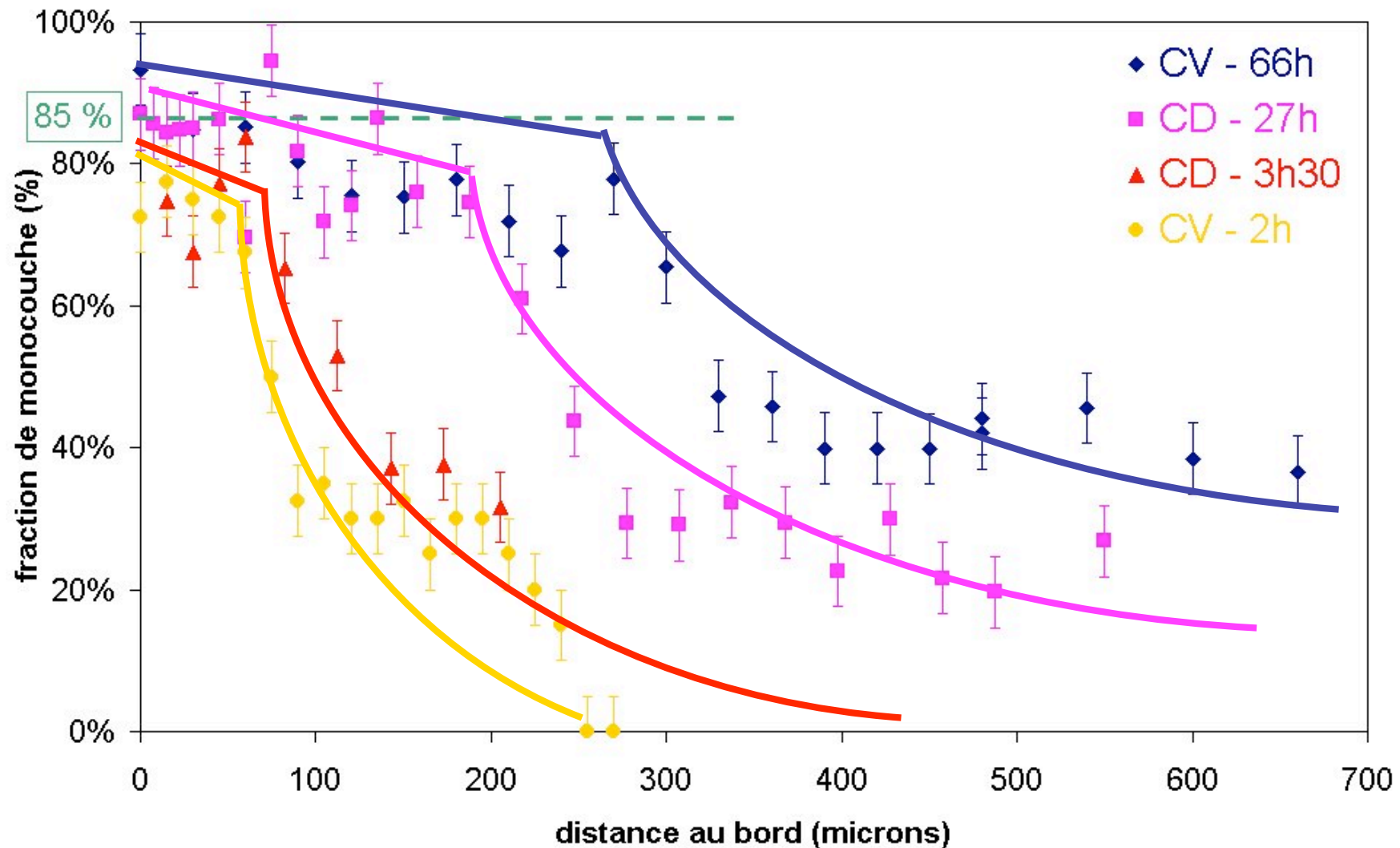
$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{L}{\sqrt{4D_{GB}t}}\right)$$



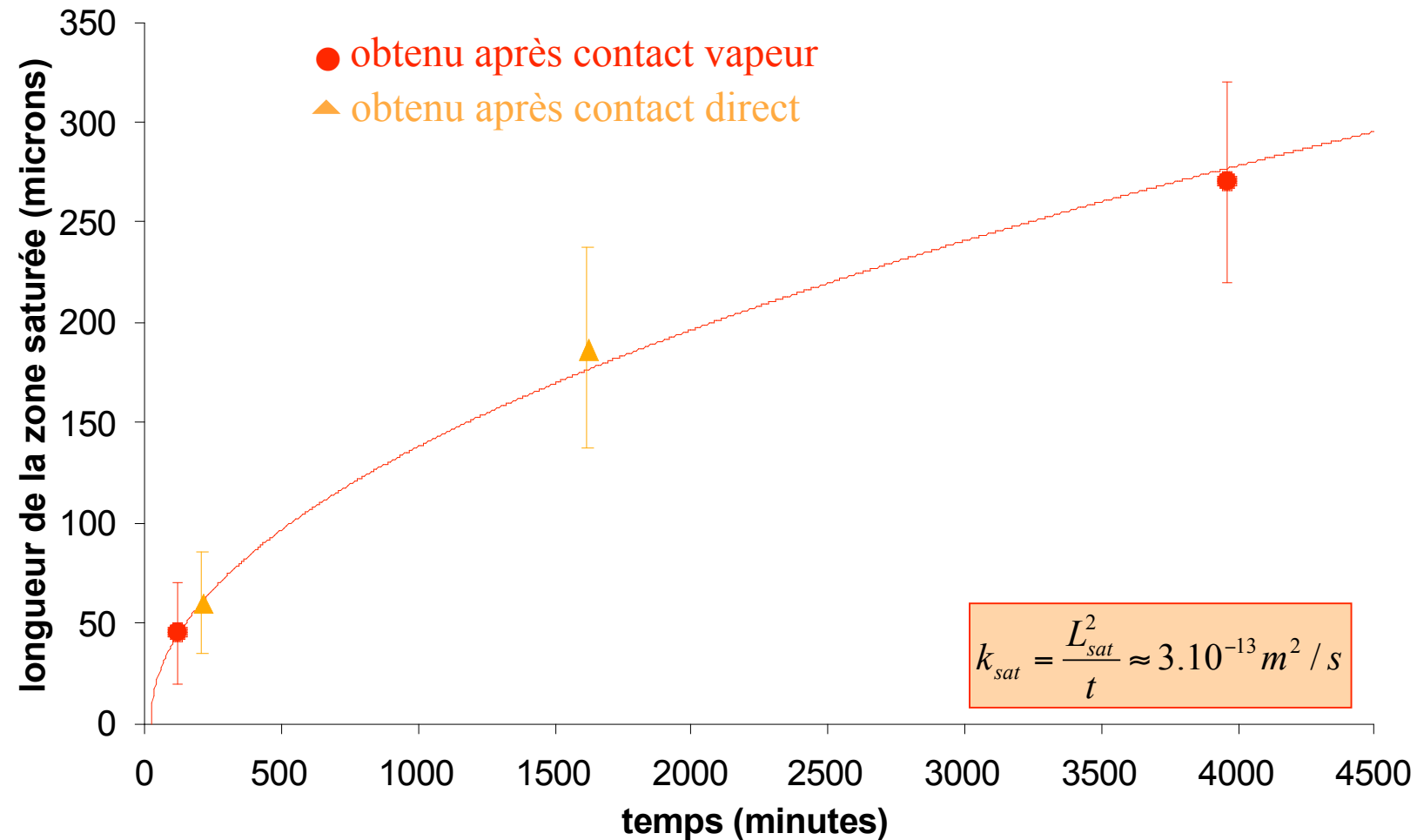
$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \cdot \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) \quad (|x| > \delta/2)$$

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \cdot \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_V}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}$$

$$C_{GB} = S \cdot C_V$$



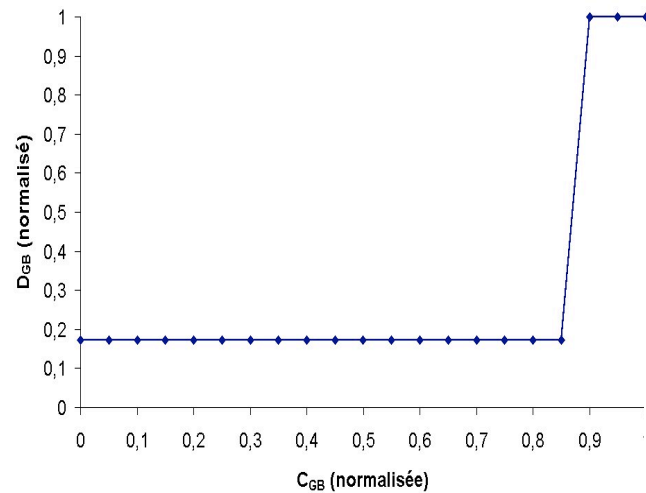
Existence d'une zone de saturation du joint à proximité du bord, suivie de la décroissance de la concentration jusqu'à la zone centrale ductile



Cinétique parabolique d'avancée de la zone saturée (meilleur accord pour $L \propto t^{0,50}$)
 ↳ modélisation ?

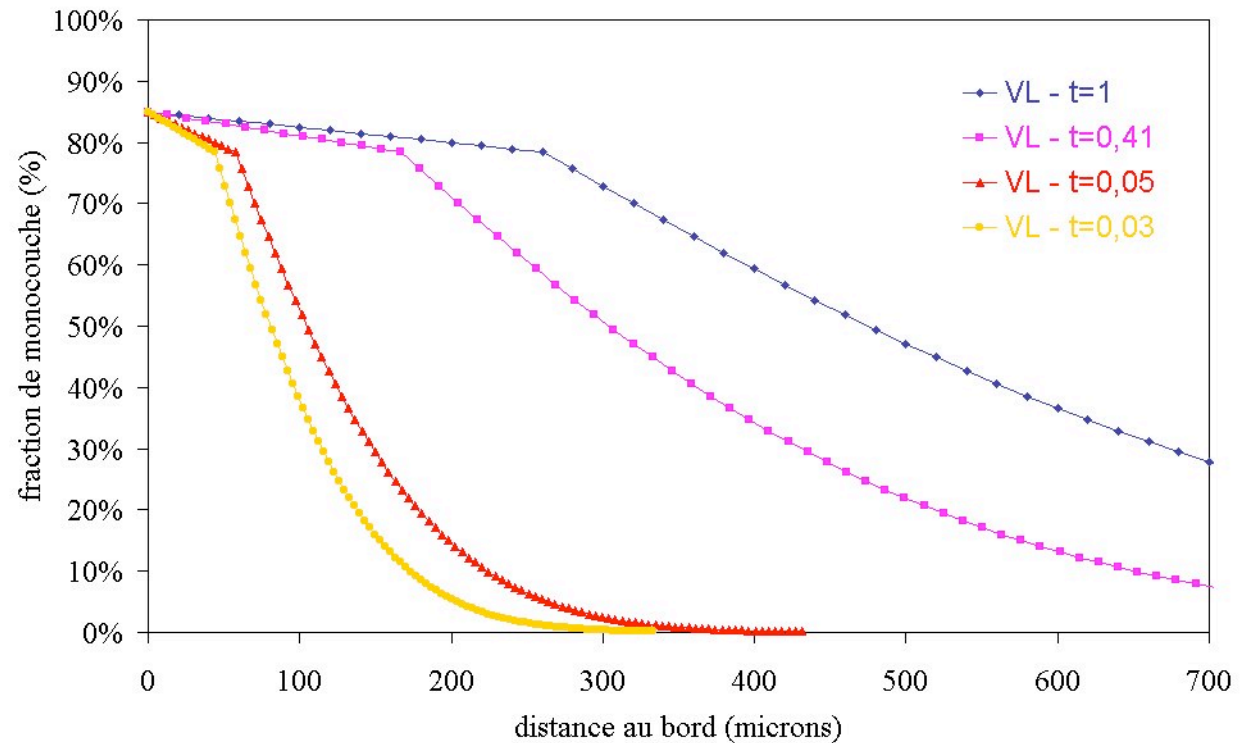
4. Profils de concentration intergranulaire

$$D_{GB} = f(C_{GB}) \text{ [5]}$$



$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} < 0,85 \Rightarrow \frac{D_{GB}}{D_{GB}^0} \approx \frac{1}{6}$$

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0} \geq 0,85 \Rightarrow \frac{D_{GB}}{D_{GB}^0} = 1$$



Description correcte des profils de concentration

4. Profils de concentration intergranulaire

Ségrégation

Forte ségrégation de Bi aux joints de grains de Cu

↳ $C_{GB} = s \cdot C_V$ n'est plus valable

- Prise en compte de la ségrégation non linéaire
- Introduction d'un terme lié aux interactions entre solutés au joint de grains ($\alpha < 0$: attraction)

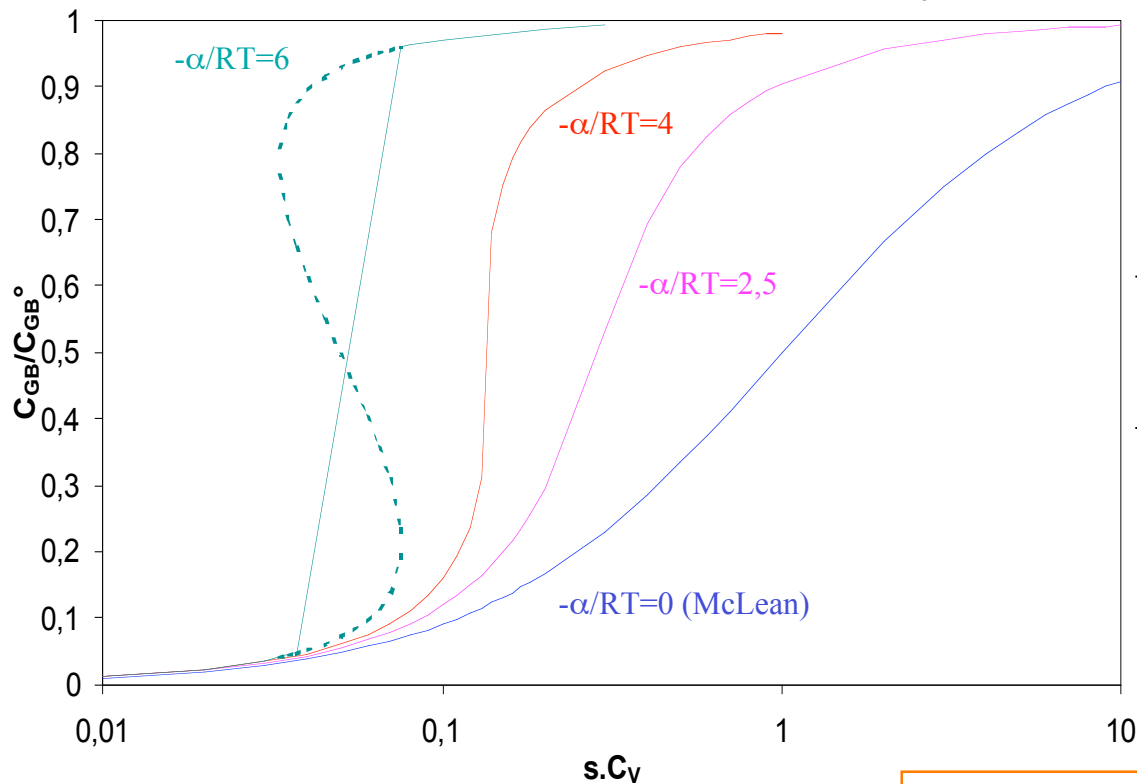
isotherme de Fowler-Guggenheim^[6]

$$\frac{C_{GB}}{C_{GB}^0 - C_{GB}} = s \cdot \exp \left(- \frac{\alpha \cdot \frac{C_{GB}}{C_{GB}^0}}{RT} \right) \cdot \frac{C_V}{1 - C_V}$$

+

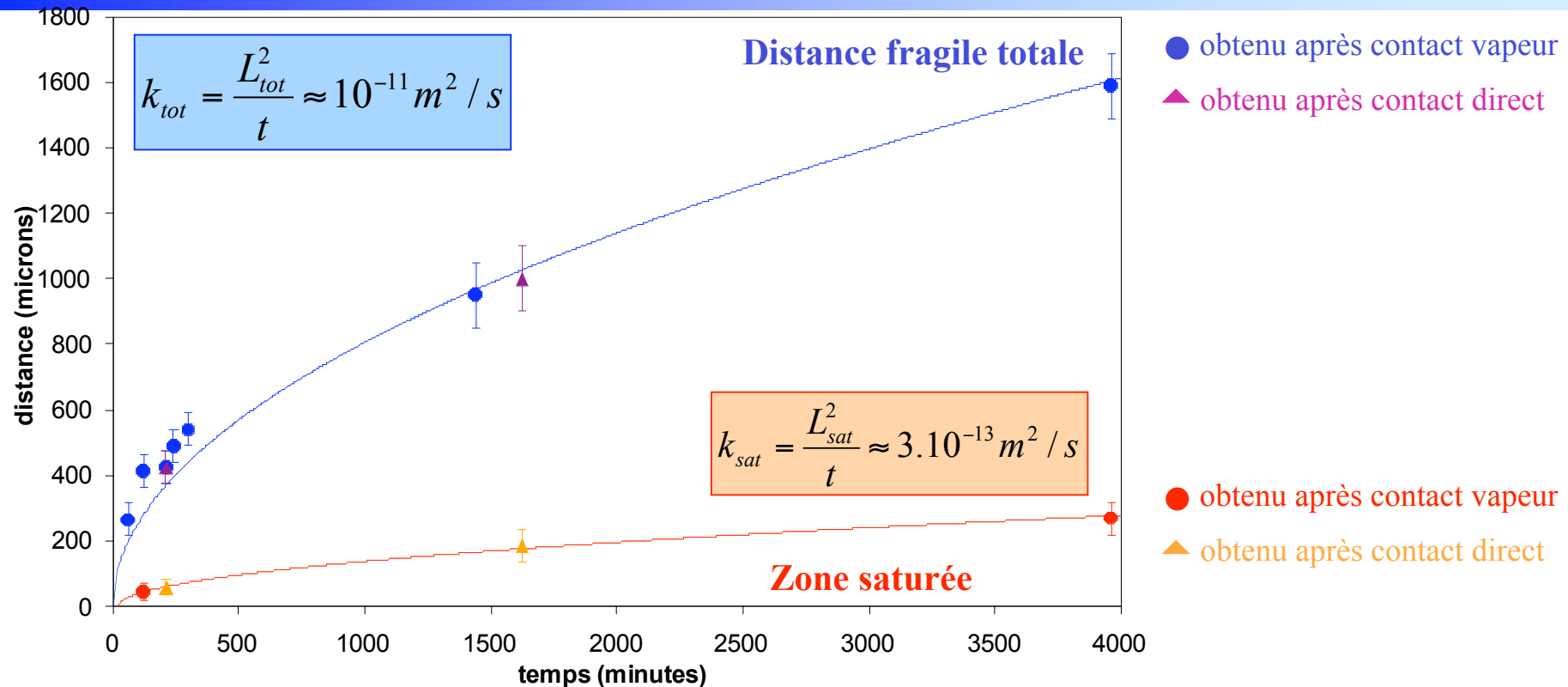
$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = D_V \cdot \left(\frac{\partial^2 C_V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_V}{\partial y^2} \right) \quad (|x| > \delta/2)$$

$$\frac{\partial C_{GB}}{\partial t} = D_{GB} \cdot \frac{\partial^2 C_{GB}}{\partial y^2} + \frac{2 \cdot D_V}{\delta} \cdot \left(\frac{\partial C_V}{\partial x} \right)_{x=\delta/2}$$



Résolution numérique en cours...

CONCLUSIONS : fragilisation du cuivre par le bismuth liquide à 500°C



Cinétique parabolique
+
épaisseurs inférieures à 2 monocouches
↓
Cu / Bi à 500°C :
**DIFFUSION
INTERGRANULAIRE**

PERSPECTIVES DE TRAVAIL
Étude de l'influence de la contrainte
↓
Modélisation de l'amorçage
et de la propagation des fissures
intergranulaires